

硅烷偶联剂Si69与活性剂PEG4000协同作用 改性白炭黑的研究

周 静, 宋文涛, 樊斌斌, 刘豫皖
(风神轮胎股份有限公司, 河南 焦作 454003)

摘要:以全钢载重子午线轮胎用高白炭黑含量胶料配方为基体, 研究硅烷偶联剂Si69与活性剂PEG4000协同作用改性白炭黑对胶料性能的影响。结果表明: 硅烷偶联剂Si69和活性剂PEG4000对提高白炭黑分散效果不存在协同作用; 对降低胶料的门尼粘度、延长 t_{10} 以及提高硫化胶的抗硫化返原率、硬度、定伸应力和降低生热方面存在明显的协同作用; 硅烷偶联剂Si69用量为5.2份、活性剂PEG4000用量为3份时, 胶料的门尼粘度和硫化胶的生热最低, 硫化胶的定伸应力、拉伸强度和拉伸伸长率均较高, 综合性能较佳。

关键词:白炭黑; 硅烷偶联剂Si69; 活性剂PEG4000; 协同作用; 硫化特性; 物理性能; 动态力学性能

中图分类号: TQ330.38⁺3/⁺5/⁺7

文献标志码: A

文章编号: 1006-8171(2023)06-0353-05

DOI: 10.12135/j.issn.1006-8171.2023.06.0353



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

众所周知, 欧盟轮胎标签法对轮胎滚动阻力的要求越来越严格, 而国内商用车卡车主机厂出于燃油经济性考虑, 对轮胎制造厂商也提出了低滚动阻力轮胎的开发要求。

白炭黑相比炭黑可以有效降低胶料生热, 添加白炭黑成为低滚动阻力胶料配方开发的有效措施之一^[1-3]。白炭黑表面存在大量的硅羟基, 呈弱酸性, 易团聚缩水, 在橡胶基体中难以均匀分散, 导致胶料的生热和力学性能等不能达到最佳水平。针对此问题, 轮胎行业内提出了对白炭黑进行硅烷偶联剂改性^[4]、表面活性剂改性^[5]、接枝聚合物改性^[6]等方法。目前最常用的方法是加入硅烷偶联剂Si69, 使其与白炭黑在混炼过程中发生硅烷化反应, 阻止白炭黑团聚。杨得兵等^[7]研究发现, 活性剂PEG4000可以与白炭黑表面硅羟基发生中和反应, 并活化硫化体系, 覆盖在白炭黑表面阻止其团聚。

本工作以全钢载重子午线轮胎用高白炭黑含量胶料配方为基体, 研究同时添加硅烷偶联剂Si69和活性剂PEG4000对胶料物理性能的影响, 考察

两者是否存在协同作用以及最佳用量比。

1 实验

1.1 主要原材料

天然橡胶(NR), STR20, 泰国产品; 白炭黑, 山东联科科技股份有限公司产品; 炭黑N326, 龙星化工股份有限公司产品; 硅烷偶联剂Si69, 江西宏柏新材料股份有限公司产品; 活性剂PEG4000, 韩国乐天有限公司产品。

1.2 配方

根据经验, 硅烷偶联剂Si69的最佳用量为白炭黑用量的10%, 根据文献[7], 活性剂PEG4000的最佳用量为白炭黑用量的5%, 因而试验设计的中心点为硅烷偶联剂Si69用量为4.2份, 活性剂PEG4000用量为2份(3[#]配方)。试验配方见表1。

1.3 主要设备和仪器

BR1.6L型密炼机, 英国法雷尔公司产品;

表1 试验配方

组 分	配方编号						
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	6 [#]	7 [#]
硅烷偶联剂Si69	4.2	0	4.2	3.2	5.2	3.2	5.2
活性剂PEG4000	0	2	2	3	3	1	1

注: 配方其余组分及用量为NR 100, 白炭黑 42, 氧化锌 3.5, 硬脂酸 2, 其他 16.5。

作者简介:周静(1989—), 女, 陕西咸阳人, 风神轮胎股份有限公司工程师, 硕士, 主要从事载重轮胎和工程机械轮胎的配方设计工作。

E-mail: zhoujing@rubber.chemchina.com

XK-160型开炼机,广东湛江机械厂产品;140T型平板硫化机,上海橡胶机械一厂有限公司产品;MDR2000型硫化仪和RPA2000橡胶加工分析仪,美国阿尔法科技有限公司产品;tensiTECH型电子拉力机,美国德宝公司产品;橡胶压缩生热试验机,北京澳玛琦科技发展有限公司产品。

1.4 试样制备

胶料采用两段混炼工艺,一段混炼在BR1.6L型密炼机中进行,转子转速为 $80\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$,混炼工艺为:NR→压压砣60 s→加白炭黑、炭黑和小料→压压砣90 s→提压砣→压压砣90 s→排胶;二段混炼在开炼机上进行,混炼工艺为:一段混炼胶→硫黄、促进剂等→捣胶、下片。

胶料在平板硫化机上进行硫化,条件为 $140\text{ }^{\circ}\text{C}\times 60\text{ min}$ 。

1.5 性能测试

(1) Payne效应。使用RPA2000橡胶加工分析仪对混炼胶进行应变扫描,条件为:应变范围 $0.7\%\sim 100\%$,温度 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$,频率 1 Hz 。

(2) 动态力学性能。使用RPA2000橡胶加工分析仪对硫化胶进行应变扫描,条件为:应变范围 $0.28\%\sim 40\%$,温度 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$,频率 10 Hz 。

(3) 其他各项性能均按相应国家标准进行测试。

2 结果与讨论

2.1 加工性能

2.1.1 Payne效应

Payne效应反映了填料在橡胶基体中的分散情况及填料与橡胶基体、填料与填料之间的相互作用,通常以小应变与大应变下的剪切模量(G')的差值($\Delta G'$)表征Payne效应的强弱,即填料的聚集程度, $\Delta G'$ 越大,Payne效应越强,填料在基体中的分散效果越差^[8]。胶料的 G' -应变曲线如图1所示。

由图1可以看出:单添加活性剂PEG4000的2[#]配方胶料的 $\Delta G'$ 最大;单添加硅烷偶联剂Si69的1[#]配方胶料及同时添加硅烷偶联剂Si69和活性剂PEG4000的3[#]—7[#]配方胶料的 $\Delta G'$ 相差不大,表明活性剂PEG4000与白炭黑表面硅羟基发生中和反应以及覆盖在白炭黑表面阻止其团聚的效果很

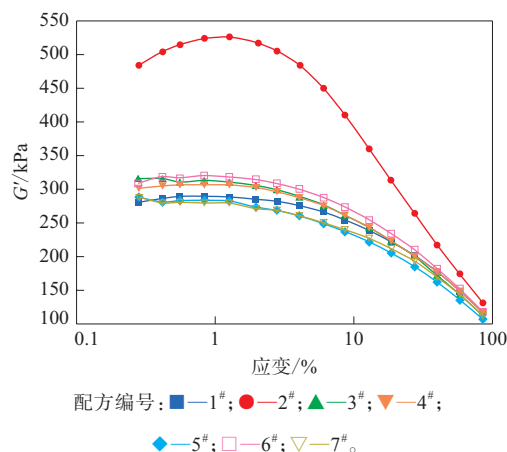


图1 胶料的 G' -应变曲线

差,硅烷偶联剂Si69与白炭黑发生硅烷化反应改善其分散效果好,即改善白炭黑分散效果取决于硅烷偶联剂Si69,同时加入硅烷偶联剂Si69和活性剂PEG4000对提高白炭黑分散效果不存在协同作用。

2.1.2 门尼粘度

胶料门尼粘度可反映其加工性能,门尼粘度越大,塑性越差,加工难度越大。高白炭黑含量的胶料的门尼粘度往往明显高于以炭黑填充为主的胶料,混炼和挤出过程难度相对较大。因此,高白炭黑含量配方设计时尤其应关注胶料的门尼粘度。1[#]—7[#]配方胶料的门尼粘度[ML(1+4)100 $^{\circ}\text{C}$]分别为73,85,68,70,64,72和69。由此可知:单添加活性剂PEG4000的2[#]配方胶料的门尼粘度最大;单添加硅烷偶联剂Si69的1[#]配方胶料的门尼粘度次之;同时添加硅烷偶联剂Si69和活性剂PEG4000会降低胶料的门尼粘度,5[#]配方胶料的门尼粘度最低。分析认为,硅烷偶联剂Si69改善白炭黑分散效果好,胶料的门尼粘度降低,活性剂PEG4000改善白炭黑分散的效果虽差,但其具有增塑作用,也可以进一步降低胶料的门尼粘度。因此,同时添加硅烷偶联剂Si69和活性剂PEG4000对降低胶料的门尼粘度存在明显的协同作用,有利于改善胶料的加工性能。

2.1.3 硫化特性

胶料的硫化特性如表2所示。

从表2可以看出,单添加活性剂PEG4000的2[#]配方胶料的 $F_{\max}$ 和 F_L 最大, t_{10} 和 t_{90} 最短,抗硫化返原率最小。分析认为: $F_{\max}$ 和 F_L 大是由于活性剂

表2 胶料的硫化特性

项 目	配方编号						
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	6 [#]	7 [#]
硫化仪数据 (140 ℃)							
$F_L / (\text{dN} \cdot \text{m})$	2.10	3.61	3.09	3.20	2.25	3.39	2.02
$F_{\max} / (\text{dN} \cdot \text{m})$	17.51	24.04	20.55	20.57	20.42	19.79	19.79
$F_{\max} - F_L / (\text{dN} \cdot \text{m})$	15.41	20.43	17.46	17.37	18.17	16.40	17.77
t_{10} / min	6.92	3.43	9.19	8.21	7.11	9.64	7.95
t_{90} / min	30.62	20.66	24.79	22.67	25.11	24.96	28.29
抗硫化返原率 ¹⁾ / %	93.15	86.02	95.38	93.92	99.36	93.26	96.56

注: 1) 抗硫化返原率 = (硫化结束时的转矩/ $F_{\max}$) × 100%。

PEG4000覆盖在白炭黑表面阻止其团聚效果差导致,其呈碱性并限制了白炭黑对促进剂的吸附,加快了硫化交联反应;抗硫化返原性能差可能是由于配方中硫黄含量已较高,硫化后期又没有硫载体硅烷偶联剂Si69的补充导致。同时添加硅烷偶联剂Si69和活性剂PEG4000的胶料的 $F_{\max}$ 和 F_L 及 t_{90} 处于中间水平, t_{10} 均延长,抗硫化返原率均提高, $F_{\max}$ 和 F_L 随着活性剂PEG4000用量的增大而减小,随着硅烷偶联剂Si69用量的增大, t_{10} 缩短, t_{90} 延长,抗硫化返原率明显增大。分析认为,前期可能是活性剂PEG4000和硅烷偶联剂Si69互相分散在胶料中,降低了各自在橡胶基体单位面积的浓度,从而使 t_{10} 延长,后期随着热量的集聚,均与白炭黑表面硅羟基发生反应,同时阻止了白炭黑对促进剂的吸附导致。

综上所述,同时加入硅烷偶联剂Si69和活性剂PEG4000对胶料延长 t_{10} 和增大抗硫化返原率存在明显的正协同作用,有助于改善高含量白炭黑胶料的加工安全性,并提高硫化后期胶料的性能保持率。

2.2 物理性能

硫化胶的物理性能如表3所示。

从表3可以看出:单添加活性剂PEG4000的2[#]配方硫化胶的定伸应力均最低,回弹值最小,拉断伸长率和撕裂强度最大;10万次疲劳后的拉伸强度最低。分析认为,这主要是由于活性剂PEG4000端羟基数量少,与白炭黑表面羟基发生中和反应产生的键能比较弱,覆盖在白炭黑表面阻止了白炭黑的补强,同时作为中低等相对分子质量聚合物具有增塑作用。

表3 硫化胶的物理性能

项 目	配方编号						
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	6 [#]	7 [#]
硫化胶性能							
邵尔A型硬度/度	60	61	62	62	64	61	63
100%定伸应力/MPa	2.1	1.6	2.4	2.4	2.8	2.0	2.4
300%定伸应力/MPa	9.5	4.9	10.3	10.0	11.6	9.0	10.9
拉伸强度/MPa	29.0	26.1	29.9	28.6	29.6	28.1	29.2
拉断伸长率/%	597	689	569	575	565	588	544
撕裂强度(直角形)/(kN · m ⁻¹)	126	127	102	118	102	121	105
回弹值/%	47	44	49	48	51	47	50
100 ℃ × 48 h老化后							
100%定伸应力/MPa	3.4	2.4	3.5	3.7	3.9	3.1	3.7
300%定伸应力/MPa	14.8	8.6	15.0	14.6	16.2	13.5	15.6
拉伸强度/MPa	26.7	24.9	25.0	26.0	23.6	25.3	23.2
拉断伸长率/%	471	593	448	476	414	466	402
10万次疲劳后							
100%定伸应力/MPa	2.0	1.2	2.0	2.3	2.1	1.8	2.3
300%定伸应力/MPa	9.8	5.0	10.9	10.5	11.5	9.4	11.1
拉伸强度/MPa	28.9	18.1	28.1	30.5	28.7	28.5	30.0
拉断伸长率/%	579	569	535	584	533	586	560

与2[#]配方硫化胶相比,同时加入硅烷偶联剂Si69和活性剂PEG4000的3[#]—7[#]配方硫化胶的硬度、定伸应力和回弹值均提高,撕裂强度下降。分析认为,可能是由于硅烷偶联剂Si69的一端均与白炭黑表面硅羟基发生反应,另一端与橡胶分子链也发生化学交联反应,活性剂PEG4000另一端有机基团与橡胶分子链形成物理交联网络,致使胶料交联程度增大引起的。

综上所述,同时加入硅烷偶联剂Si69和活性剂PEG4000对提高硫化胶的硬度、定伸应力和回弹值存在明显的协同作用,对胶料撕裂强度的影响存在负协同作用。

2.3 动态力学性能

影响胶料滚动阻力的因素是填料网络的强弱,在动态大应变下,填料网络遭到破坏,损耗主要来源于填料粒子间的相互摩擦作用和因填料网络破坏后释放的橡胶部分变形^[9]。与此同时,轮胎沿路面滚动时每转1周就会承受1次变形,这种变形产生的能量以热能形式被耗散,即为滚动阻力。频率取决于轮胎的滚动速度,一般为10~100 Hz,正常行驶时轮胎内生热致使温度达到50~80℃,因此一般选择10 Hz和60℃下胶料的损耗因子($\tan\delta$)作为胶料滚动阻力的评判标准^[10]。硫化胶的 $\tan\delta$ -应变曲线如图2所示。

1[#]—7[#]配方硫化胶在应变为40%时的 $\tan\delta$ 分别为0.117, 0.152, 0.107, 0.112, 0.100, 0.118和0.104;压缩疲劳温升(冲程 4.45 mm, 负荷 1 MPa, 温度 55℃)分别为20.0, 28.4, 18.3, 20.2, 16.9, 22.9和17.5℃。由此可知:随着硅烷

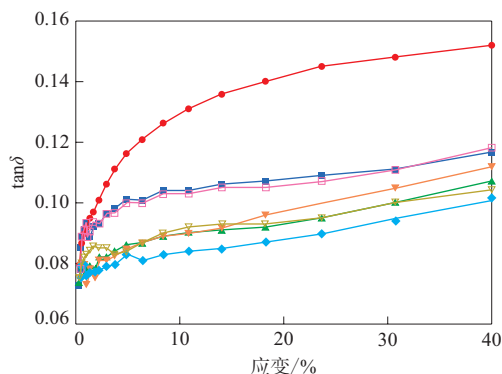
偶联剂Si69和活性剂PEG4000用量的变化,1[#]—7[#]配方硫化胶的 $\tan\delta$ 和压缩疲劳温升的变化规律基本一致,即单添加活性剂PEG4000的2[#]配方硫化胶的生热和滚动阻力最大,这是由于胶料的定伸应力非常低导致变形大引起的;同时添加偶联剂Si69和活性剂PEG4000的3[#]—7[#]配方硫化胶的生热均比2[#]配方硫化胶降低(6[#]配方除外),硅烷偶联剂Si69和活性剂PEG4000用量最大的5[#]配方硫化胶的生热最低;随着硅烷偶联剂Si69用量的增大,硫化胶的生热明显降低,随着活性剂PEG4000用量的增大,硫化胶的生热略微降低,这与硅烷偶联剂Si69和活性剂PEG4000对胶料的交联密度贡献度有关。因此,同时加入硅烷偶联剂Si69和活性剂PEG4000对降低硫化胶生热存在明显的协同作用。

3 结论

(1) 活性剂PEG4000改善白炭黑在胶料中分散性的效果远不及硅烷偶联剂Si69,单添加活性剂PEG4000的胶料的门尼粘度高,硫化速度快,定伸应力低,拉伸伸长率和撕裂强度高,生热大。

(2) 同时添加硅烷偶联剂Si69和活性剂PEG4000,可以明显降低胶料的门尼粘度,延长 t_{10} ,提高硫化胶的抗硫化返原率、硬度和定伸应力,降低生热,这6个方面均表现出明显的协同作用,但会降低胶料的抗撕裂性能,表现出负协同作用。

(3) 硅烷偶联剂Si69和活性剂PEG4000用量均在高水平,即硅烷偶联剂Si69用量为5.2份、活性剂PEG4000用量为3份时,胶料的门尼粘度和硫化胶的生热最低,硫化胶的定伸应力、拉伸强度和拉伸伸长率均较高,综合性能较佳。



注同图1。

图2 硫化胶的 $\tan\delta$ -应变曲线

参考文献:

- [1] 朱永康. 白炭黑填料对低滚动阻力轮胎用天然橡胶的补强[C]. 2019年全国无机硅化物行业协会年会暨会员大会论文集. 桂林: 中国无机盐工业协会无机硅化物分会, 2019: 124-139.
- [2] 冉宇宁, 余腾龙, 王丹, 等. 沉淀法白炭黑ZC-120MP在低滚动阻力全钢载重子午线轮胎胎面胶中的应用[J]. 橡胶科技, 2015, 13(6): 23-26.
- [3] 王奎, 李乾波, 王冲, 等. 纳米二氧化硅阻燃环氧树脂研究[J]. 塑料科技, 2021, 49(8): 43-46.

- [4] 付文. 接枝改性炭黑、白炭黑应用于天然橡胶的性能研究[D]. 广州:华南理工大学,2014.
- [5] 佟树勋,张丽君,施丹昭. 表面活性剂使白炭黑改性的研究[J]. 东北大学学报(自然科学版),2002,23(3):303-306.
- [6] 王兵兵. 白炭黑表面接枝改性及其在橡胶中的应用[D]. 广州:华南理工大学,2012.
- [7] 杨得兵,许辉,刘志芳. 白炭黑活性剂PEG4000在橡胶配方中的应用[C]. 首届全国橡胶环保节能补强材料应用技术研讨会论文集. 杭州:中国化工学会,全国橡胶工业信息中心. 2010:229-235.
- [8] 唐瀚滢,王丽丽. 白炭黑结构对胎面胶性能的影响[J]. 橡胶工业,2022,69(7):490-498.
- [9] 卜义夫,孔俊嘉,王瑞谦,等. 硅藻土/白炭黑复合填料补强天然橡胶复合材料的性能研究[J]. 轮胎工业,2022,42(12):734-737.
- [10] 余洋,陈宜湛,张宇,等. 改性条件对Si-69改性白炭黑补强天然橡胶性能的影响[J]. 广东化工,2021,48(16):10-12.
- 收稿日期:2023-01-12

Study on Synergistic Effect of Silane Coupling Agent Si69 and Active Agent PEG4000 on Silica Modification

ZHOU Jing, SONG Wentao, FAN Binbin, LIU Yuwan

(Aeolus Tyre Co., Ltd., Jiaozuo 454003, China)

Abstract: Based on the formula of high silica content compound for truck and bus radial tires, the synergistic effect of silane coupling agent Si69 and active agent PEG4000 on silica modification and the properties of silica filled compound was studied. The results showed that silane coupling agent Si69 and active agent PEG4000 had no synergistic effect on improving the dispersion of silica. However, they had an obvious synergistic effect on reducing Mooney viscosity of the compound, prolonging t_{10} , improving the anti-reversion rate, hardness and modulus, and reducing heat build-up of the vulcanizate. When the amount of silane coupling agent Si69 was 5.2 phr and the amount of active agent PEG4000 was 3 phr, the Mooney viscosity of the compound and the heat build-up of the vulcanizate were the lowest, the modulus, tensile strength and elongation at break of the vulcanizate were high, and the overall property was better.

Key words: silica; silane coupling agent Si69; active agent PEG4000; synergistic effect; curing characteristic; physical property; dynamic mechanical property

2023中国(河北)国际塑料橡胶及包装工业博览会在石家庄举办

2023年5月7—9日,河北省橡塑产业协会主办的2023中国(河北)国际塑料橡胶及包装工业博览会在石家庄国际会展中心举办。本届展会以“科技创新、绿色环保、专业客户、OEM精准对接”为主题,总展出面积近2万 m^2 ,吸引了400多家企业参展。

本届展会涵盖了塑料橡胶及包装工业的上、中、下游各个领域,包括塑料橡胶机械设备、原材料、辅助设备、模具、塑料制品、装机械、轮胎和非轮胎橡胶制品等。

《橡胶工业》《轮胎工业》《橡胶科技》三刊编辑部新媒体平台“橡胶工业传媒”借此次展会,采访或走访了数家企业,包括河北华密新材科技

股份有限公司、山东法恩新材料科技有限公司、河南省开伦化工有限责任公司、河北瑞威科技有限公司、青岛一诺橡胶机械有限公司、山西中埃科技有限公司等的展位。部分企业针对在此次展会上展示的新产品、新技术以及公司未来的发展规划和战略进行了介绍。

中国(河北)国际塑料橡胶及包装工业博览会是由河北省橡塑产业协会主办,石家庄龙威展览展示服务有限公司承办的一个专业展会,旨在展示先进的塑料橡胶及包装工业的产品、技术和服务,促进国内外企业的交流与合作,推动相关行业的发展与创新。该展会还特别设置了OEM橡塑洽谈会,为企业提供了一个精准对接的平台,帮助企业建立生产和销售产业链,寻找新的商机和市场。

(本刊编辑部 许亚双)